

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : C07C 219/06, 213/06, C11D 1/62		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/21596
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 29. September 1994 (29.09.94)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP94/00716 (22) Internationales Anmeldedatum: 9. März 1994 (09.03.94) (30) Prioritätsdaten: P 43 08 792.2 18. März 1993 (18.03.93) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): PONSATI OBIOLS, Oriol [ES/ES]; Dos de Mayo, 260 4 ^o 1 ^a , E-08025 Barcelona (ES). BIGORRA LLOSAS, Joaquim [ES/ES]; Calassanc Duran 41-F, 4 ^o 1 ^a , E-08203 Sabadell (ES).		(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.	
(54) Title: METHOD OF PREPARING COLOUR- AND ODOUR-STABLE QUATERNARY FATTY-ACID TRIETHANOLAMINE ESTER SALTS (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG FARB- UND GERUCHSTABILER QUATERNIERTER FETTSÄURETRIETHANOLAMINESTER-SALZE <div style="text-align: center; margin: 20px 0;"> $\begin{array}{c} R^4 \\ \\ + \\ [R^1CO-(OCH_2CH_2)_mOCH_2CH_2-N-CH_2CH_2O-(CH_2CH_2O)_nR^2]X^- \\ \\ CH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_pR^3 \end{array} \quad (I)$ </div>			
(57) Abstract <p>The invention concerns quaternary fatty-acid triethanolamine ester salts of formula (I) in which R¹CO is an acyl group with 6 to 22 carbon atoms; R² and R³, independently of each other, are hydrogen or R¹CO; R⁴ is an alkyl group with 1 to 4 carbon atoms or a (CH₂CH₂O)_qH group; m, n and p added together are 0 or a number from 1 to 12; q is a number from 1 to 12 and X is a halogenide, alkylsulphate or alkylphosphate. Such salts exhibit high colour and odour stability, even on storage for long periods, and can be obtained by (a) esterifying fatty acids with triethanolamine in the presence of hypophosphorous acid, (b) reacting the esterification products with peroxide compounds and alkali-metal borates and (c) carrying out the quaternization in the presence of phenol derivatives and hydroxycarboxylic acids as stabilizers.</p>			

(57) Zusammenfassung

Quaternierte Fettsäuretriethanolaminester-Salze der Formel (I), in der R¹CO für einen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R² und R³ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder R¹CO, R⁴ für einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder eine (CH₂CH₂O)_qH-Gruppe, m, n und p in Summe für 0 oder Zahlen von 1 bis 12, q für Zahlen von 1 bis 12 und X für Halogenid, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht, die sich auch bei längerer Lagerung durch hohe Farb- und Geruchstabilität auszeichnen, lassen sich erhalten, indem man a) Fettsäuren in Gegenwart von unterphosphoriger Säure mit Triethanolamin verestert, b) die Veresterungsprodukte mit Peroxidverbindungen und Alkaliboranaten versetzt und c) die Quaternierung in Gegenwart von Phenolderivaten und Hydroxycarbonsäuren als Stabilisatoren durchführt.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

- 1 -

Verfahren zur Herstellung farb- und geruchstabiler quaternierter Fettsäuretriethanolaminester-Salze

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung farb- und geruchstabiler quaternierter Fettsäuretriethanolaminester-Salze, bei dem man Fettsäuren mit Triethanolamin umsetzt, die Veresterungsprodukte mit Peroxidverbindungen und Alkaliboranaten behandelt und die Quaternierung in Gegenwart ausgewählter Stabilisatoren durchführt.

Stand der Technik

Quaternierte Fettsäuretriethanolaminester-Salze, sogenannte "Esterquats", stellen kationische Tenside dar, die infolge ihrer ausgezeichneten Avivageleistung und ihrer hohen öko-toxiologischen Verträglichkeit zunehmend an Bedeutung gewinnen. Stellvertretend soll hier auf die Veröffentlichungen von O.Ponsati in C.R. CED-Kongress, Barcelona, 1992, S.167 und R.Puchta in C.R. CED-Kongress, Sitges, 1993, S.59 verwiesen werden.

- 2 -

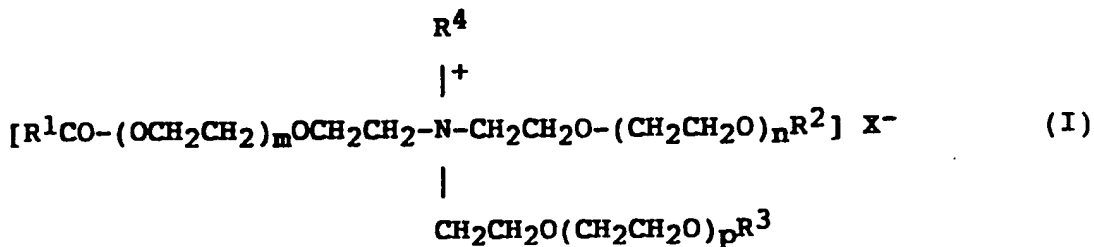
Üblicherweise werden die Esterquats in einem zweistufigen Prozeß hergestellt, bei dem man zunächst Triethanolamin mit Fettsäuren - partiell - verestert und das Reaktionsprodukt anschließend alkyliert oder mit Ethylenoxid quaterniert. Als optimaler Katalysator für die Veresterung hat sich unterphosphorige Säure bzw. Natriumhypophosphit bewährt. Im Verlauf der Aufarbeitung, insbesondere bei höheren Temperaturen, kann es jedoch zu einer Zersetzung der unterphosphorigen Säure bzw. deren Salze und zur Bildung kleiner Mengen an Phosphinen kommen, die ihrerseits zu einer geruchlichen Beeinträchtigung des Produktes Anlaß geben. Ein weiteres Problem bei der Herstellung von Esterquats besteht ferner darin, daß die nach Fertigstellung hellfarbigen Produkte nicht unbegrenzt lagerstabil sind und im Laufe der Zeit erheblich nachdunkeln können, was ihre kommerzielle Nutzbarkeit einschränkt.

Die Aufgabe der Erfindung bestand nun darin, ein Verfahren zur Herstellung von quaternierten Fettsäuretriethanolaminester-Salzen zu entwickeln, das frei von den geschilderten Nachteilen ist.

Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung farb- und geruchstabiler quaternierter Fettsäuretriethanolaminester-Salze der Formel (I),

- 3 -



in der

R^1CO für einen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,
 R^2 und R^3 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder R^1CO ,
 R^4 für einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder
 eine $(CH_2CH_2O)_qH$ -Gruppe,
 m , n und p in Summe für 0 oder Zahlen von 1 bis 12,
 q für Zahlen von 1 bis 12 und
 X für Halogenid, Alkylsulfat oder Alkylphosphat

steht, bei dem man

- a) Fettsäuren in Gegenwart von unterphosphoriger Säure mit Triethanolamin verestert,
- b) die Veresterungsprodukte mit Peroxidverbindungen und Alkaliboranaten versetzt und
- c) die Quaternierung in Gegenwart von Phenolderivaten und Hydroxycarbonsäuren als Stabilisatoren durchführt.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß erst die Kombination der Merkmale a), b) und c) zu hellfarbigen Esterquats führt, die geruchlich einwandfrei und auch bei längerer Lagerung farbstabil sind. Die Erfindung schließt dabei die Erkenntnis ein, daß von der Vielzahl bekannter Antioxidantien nur ausgewählte Stoffe in der Lage sind, Esterquats gegenüber einer

- 4 -

Farbverschlechterung zu stabilisieren. Eine weitere wesentliche Erkenntnis besteht darin, daß auch das vorgeschlagene Stabilisatorsystem seine Aufgabe nur dann zufriedenstellend erfüllen kann, wenn es den Zwischenprodukten - also den noch nicht quaternierten Estern - und nicht den Endprodukten zugesetzt wird.

Esterquats

Quaternierte Fettsäuretriethanolaminester-Salze stellen bekannte Stoffe dar, die man nach den einschlägigen Methoden der präparativen organischen Chemie erhalten kann. In diesem Zusammenhang sei auf die Internationale Patentanmeldung WO 91/01 295 (Henkel) verwiesen, nach der man Triethanolamin in Gegenwart von unterphosphoriger Säure mit Fettsäuren partiell verestert, Luft durchleitet und anschließend mit Dimethylsulfat oder Ethylenoxid quaterniert.

Vorzugsweise findet das erfindungsgemäße Verfahren Anwendung auf Esterquats, zu deren Herstellung man Fettsäuren der Formel (II) einsetzt,



in der R^1CO die oben angegebene Bedeutung besitzt. Typische Beispiele sind Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Isostearinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Arachinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Druckspaltung natürlicher Fette und Öle

- 5 -

anfallen. Vorzugsweise werden technische C_{12/18}-Kokosfettsäuren und insbesondere teilgehärtete C_{16/18}-Talg- bzw. Palmfettsäuren sowie elaidinsäurereiche C_{16/18}-Fettsäureschnitte eingesetzt.

Zur Herstellung der quaternierten Ester können die Fettsäuren und das Triethanolamin im molaren Verhältnis von 1,1 : 1 bis 3 : 1 eingesetzt werden. Im Hinblick auf die anwendungstechnischen Eigenschaften der Esterquats hat sich ein Einsatzverhältnis von 1,2 : 1 bis 2,2 : 1, vorzugsweise 1,5 : 1 bis 1,9 : 1 als besonders vorteilhaft erwiesen. Die bevorzugten Esterquats stellen technische Mischungen von Mono-, Di- und Triestern mit einem durchschnittlichen Veresterungsgrad von 1,5 bis 1,9 dar und leiten sich von technischer C_{16/18}-Talg- bzw. Palmfettsäure (Iodzahl 0 bis 40) ab.

Zusatzstoffe

Als Peroxidverbindungen kommt neben Percarbonsäuren und Percarbonaten vorzugsweise Wasserstoffperoxid in Betracht. Unter Alkaliboranaten sind Lithium-, Kalium- und vorzugsweise Natriumborant zu verstehen. Vorteilhafterweise werden die Peroxidverbindungen und die Alkaliborane jeweils in Mengen von 0,005 bis 0,1, vorzugsweise 0,03 bis 0,06 Gew.-% - bezogen auf die Veresterungsprodukte - eingesetzt.

Die Stabilisatoren setzen sich aus zwei Komponenten zusammen. Als Phenolderivate kommen Bisalkylhydroxytoluole und/oder Bisalkylanisole, insbesondere 2,6-Di-tert. Butyl-4-methyltoluol und 2,6-Di-tert. Butylanisol in Betracht. Als Hydroxycar-

- 6 -

bonsäuren können beispielsweise Citronensäure, Weinsäure und/oder Ascorbinsäure eingesetzt werden. Vorteilhafterweise werden die Phenolderivate und die Hydroxycarbonsäuren jeweils in Mengen von 100 bis 4000, vorzugsweise 400 bis 900 ppm - bezogen auf den quaternierten Ester - eingesetzt. In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden als Stabilisatoren Gemische von 2,6-Di-tert. Butyl-4-methylphenol und Citronensäure eingesetzt.

Die Quaternierung kann in an sich bekannter Weise mit Alkylhalogeniden, (Di-)alkylsulfaten oder Alkylenoxiden - letztere in Gegenwart von (Di-)alkylphosphaten - durchgeführt werden. Vorzugsweise erfolgt die Quaternierung mit Methylchlorid, Dimethylsulfat oder Ethylenoxid.

Gewerbliche Anwendbarkeit

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen quaternierten Fettsäuretriethanolaminester-Salze sind hellfarbig, geruchlich einwandfrei und lagerstabil. Sie eignen sich daher zur Herstellung von Wasch-, Spül-, Reinigungs- und Avivagemitteln sowie Produkten zur Haar- und Körperpflege, in denen sie in Mengen von 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 35 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - enthalten sein können.

Die folgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn darauf einzuschränken.

Beispiele

Allgemeine Herstellvorschrift für Esterquats:

- a) **Veresterung.** In einem 1-l-Dreihalskolben mit Rührer, Innenthermometer und Destillationsaufsatz wurden 324 g (1,2 mol) teilgehärtete C_{16/18}-Palmfettsäure (Iodzahl = 40), 149 g (1 mol) Triethanolamin und 0,5 g 50 gew.-%ige unterphosphorige Säure gegeben. Über einen Zeitraum von 4 h wurde die Reaktionsmischung bei einem verminderten Druck von 40 mbar auf eine Temperatur von 160°C erhitzt, bis die Säurezahl unterhalb von 5 lag. Anschließend wurde der rohe Talgfettsäuretriethanolaminester abgekühlt und der Reaktionsansatz entspannt. Der Ester wurde zunächst bei 60°C mit Wasserstoffperoxid und anschließend mit Natriumborant versetzt. Nach jeder Zugabe wurde die Mischung 30 min gerührt. Danach wurden die Stabilisierungsmittel zugesetzt.
- b) **Quaternierung.** In einem 1-l-Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler wurde eine Mischung von 450 g (1 mol) des Esters aus a) in 200 ml Isopropylalkohol vorgelegt und unter Rühren auf 45°C erhitzt. Innerhalb von 2 h wurden 119 g (0,95 mol) Dimethylsulfat zugegeben. Nach Beendigung der Zugabe wurde die Mischung weitere 2 h bei 60°C gerührt und nichtumgesetztes DMS durch Zusatz von 4 g (0,05 mol) Glycin zerstört. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum abgetrennt. Die Ausbeute an Esterquat betrug 95 % der Theorie. Einzelheiten zu den Versuchsansätzen und den Ergebnissen sind Tab.1 zu entnehmen:

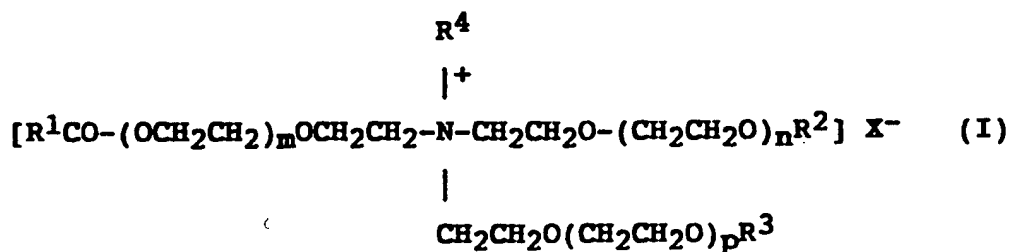
Tab.1: Stabilisierung von Esterquats
Prozentangaben als Gew.-%

Bsp.	<u>c(WP)</u> %	<u>c(NB)</u> %	S1	S2	<u>c(S1)</u> ppm	<u>c(S2)</u> ppm	<u>Farbe</u> Klett
1	0,05	0,01	BHT	CA	900	400	50
2	0,05	0,01	DBA	CA	900	400	75
3	0,05	0,01	BHT	AA	900	500	75
V1	-	0,01	BHT	CA	900	400	200
V2	0,05	-	BHT	CA	900	400	150
V3	0,05	0,01	-	-	-	-	200
V4	0,05	0,01	BHT	-	900	-	150
V5	0,05	0,01	-	CA	-	400	150
V6	0,05	0,01	BHT	CA	900	400	100*
V7	0,05	0,01	BHT	TP	900	400	150

Legende: c(WP) = Konzentration Wasserstoffperoxid
c(NB) = Konzentration Natriumborant
c(S) = Konzentration Stabilisator
Farbe = Gemessen in einem Klett-Photometer,
5 % Aktivsubstanz, 1 cm-Rundküvette
nach 30 d Lagerung (20°C)
BHT = 2,6-Di-tert. Butyl-4-methylphenol
DBA = 2,6-Di-tert. Butylanisol
CA = Citronensäure
AA = Ascorbinsäure
TP = Tocopherol
* = Stabilisator nach der Quaternierung
zuge setzt

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung farb- und geruchstabiler quaternierter Fettsäuretriethanolaminester-Salze der Formel (I),



in der

R^1CO für einen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,
 R^2 und R^3 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder R^1CO ,

R^4 für einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen
 oder eine $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_q\text{H}$ -Gruppe,

m , n und p in Summe für 0 oder Zahlen von 1 bis 12,

q für Zahlen von 1 bis 12 und

X für Halogenid, Alkylsulfat oder Alkylphosphat

steht, bei dem man

- a) Fettsäuren in Gegenwart von unterphosphoriger Säure mit Triethanolamin verestert,
- b) die Veresterungsprodukte mit Peroxidverbindungen und Alkaliboranaten versetzt und

- 10 -

c) die Quaternierung in Gegenwart von Phenolderivaten und Hydroxycarbonsäuren als Stabilisatoren durchführt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Fettsäuren der Formel (II) einsetzt,



einsetzt, in der R^1CO die oben angegebene Bedeutung besitzt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Fettsäuren und das Triethanolamin im molaren Verhältnis von 1,1 : 1 bis 3,0 : 1 einsetzt.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Peroxidverbindungen Wasserstoffperoxid einsetzt.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Alkaliboranat Natriumborant einsetzt.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Peroxidverbindungen und die Alkaliborane jeweils in Mengen von 0,005 bis 0,1 Gew.-% - bezogen auf die Veresterungsprodukte - einsetzt.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Phenolderivate Bisalkylhydroxytoluole und/oder Bisalkylanisole einsetzt.

- 11 -

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Hydroxycarbonsäuren Citronensäure, Weinsäure und/oder Ascorbinsäure einsetzt.
9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Phenolderivate und die Hydroxycarbonsäuren jeweils in Mengen von 100 bis 4000 ppm - bezogen auf den quaternierten Ester - einsetzt.
10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Stabilisatoren Gemische von 2,6-Di-tert. Butyl-4-methylphenol und Citronensäure einsetzt.
11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Quaternierung mit Methylchlorid oder Dimethylsulfat durchführt.
12. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Quaternierung mit Ethylenoxid durchführt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. nal Application No

PCT/EP 94/00716

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 5 C07C219/06 C07C213/06 C11D1/62

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 5 C07C C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO,A,91 01295 (HENKEL, K.G.A.A.) 7 February 1991 cited in the application see the whole document ---	1-12
A	EP,A,0 498 050 (HÜLS A.G.) 12 August 1992 see the whole document ---	1-12
A	EP,A,0 525 271 (KAO CORPORATION, S.A.) 3 February 1993 see the whole document ---	1
A	DE,A,38 15 270 (SANDOZ PATENT GMBH) 24 November 1988 see the whole document -----	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 June 1994

Date of mailing of the international search report

27. 06. 94

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Janus, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 94/00716

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A-9101295	07-02-91	EP-A- 0483195 JP-T- 4506804	06-05-92 26-11-92
EP-A-0498050	12-08-92	DE-A- 4101251	23-07-92
EP-A-0525271	03-02-93	NONE	
DE-A-3815270	24-11-88	CH-A- 676007 FR-A- 2615202 GB-A, B 2204609 JP-A- 63292000	30-11-90 18-11-88 16-11-88 29-11-88

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter. Aktenzeichen

PCT/EP 94/00716

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 5 C07C219/06 C07C213/06 C11D1/62

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 5 C07C C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO,A,91 01295 (HENKEL, K.G.A.A.) 7. Februar 1991 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1-12
A	EP,A,0 498 050 (HÜLS A.G.) 12. August 1992 siehe das ganze Dokument ---	1-12
A	EP,A,0 525 271 (KAO CORPORATION, S.A.) 3. Februar 1993 siehe das ganze Dokument ---	1
A	DE,A,38 15 270 (SANDOZ PATENT GMBH) 24. November 1988 siehe das ganze Dokument -----	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

8. Juni 1994

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

27. 06. 94

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Janus, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 94/00716

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO-A-9101295	07-02-91	EP-A- 0483195 JP-T- 4506804	06-05-92 26-11-92
EP-A-0498050	12-08-92	DE-A- 4101251	23-07-92
EP-A-0525271	03-02-93	KEINE	
DE-A-3815270	24-11-88	CH-A- 676007 FR-A- 2615202 GB-A, B 2204609 JP-A- 63292000	30-11-90 18-11-88 16-11-88 29-11-88